

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-22050

⑬ Int. Cl.³
G 03 F 1/02
H 01 L 21/30

識別記号

庁内整理番号
J 7447-2H
Z 6603-5F

⑭ 公開 昭和59年(1984)2月4日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ ホトマスク

⑯ 特 願 昭57-131830

⑰ 出 願 昭57(1982)7月28日

⑱ 発 明 者 町田光三

川崎市神奈川区守屋町3丁目12

番地日本ビクター株式会社内

⑲ 出 願 人 日本ビクター株式会社

横浜市神奈川区守屋町3丁目12

番地

⑳ 代 理 人 弁理士 伊東忠彦

明 細 書

1. 発明の名称

ホトマスク

2. 特許請求の範囲

ガラス基板の表面に、光蝕刻用の光を透過しない材料を混入或いは該材料にて染色され、電子ビーム或いは紫外線光にて描画された光蝕刻用光阻止レジスト膜を設けてなることを特徴とするホトマスク。

3. 発明の詳細な説明

本発明はホトマスクに係り、レジスト膜に光蝕刻用光を透過しない材料を用い、少ない工程で安価に構成でき、しかもクロム欠け等のない高精度のパターンを得ることのできるホトマスクを提供することを目的とする。

IC基板或いは金属板等を光蝕刻(ホトリソグラフィ)によつて所定パターンに微細加工する場合、プロキシミティタイプ或いは縮小投影タイプの加工では被加工物の上方に所定パターンの光阻止領域を設けられたホトマスクを被加工物と離間

して設置し、ホトマスクの上方より紫外線光をホトマスクを介して被加工物に照射して被加工物の所定部分を光蝕刻して所定パターンを得る。このような光蝕刻に用いるホトマスクには銀塩粒子を含むゼラテン乳剤を光阻止領域に用いたエマルジョンタイプのもので、クロム膜を光阻止領域に用いたハードマスクタイプのもので2種類が多用されている。

第1図は従来のエマルジョンタイプのホトマスクの一例の概略正面図を示す。このものは、ガラス基板1の表面上蝕刻パターンに応じた位置に塩化銀粒子2を分散されたゼラテン乳剤3を設け、この上方からの光照射により塩化銀粒子2を黒化させてここを光阻止領域として用いる。然るにこのものは、塩化銀粒子2はその分散状態がパターンエッジ付近で一様でなく、このためにパターンエッジのシャープネスが悪化し、又、ゼラテン乳剤3は黒パターン部分3aで4 μ m~6 μ m、白パターン部分3bで1 μ m~3 μ m程度あるため、紫外線光を被加工物に集束させるために用いるレンズの

絶像特性からみても厚すぎ、シャープなパターンを得にくく、又、転写を行ないにくい欠点があつた。更に、このものは後述のハードマスクタイプのものに比して柔らかく、損傷し易い等の欠点があつた。

第2図(A)~(D)は従来のハードマスクタイプの一例の製造工程を説明する概略図を示す。同図(A)に示すガラス基板4の表面にクロム膜5を真空蒸着又はスパッタリングにて成膜し(同図(B))、クロム膜5の表面に電子ビームに感応するレジスト膜6をコートし(同図(C))、レジスト膜6に所定パターンに応じて電子ビームを照射し、このレジスト膜6を現像して所定パターンのレジスト膜6aを得(同図(D))、しかる後レジスト膜6aを用いてクロム膜5をエッチングしてレジスト膜6aと同一形状のクロム膜5aを得(同図(E))、最後にレジスト膜6aを剝離すると同図(F)に示す如きガラス基板4の表面に所定パターンのクロム膜5aを設けられたホトマスクが完成する。

このものは、製造工程が多く複雑であるために

安価に構成し得ず、又、クロム膜5成膜時に生じるピンホールやこの時に混入する塵埃等によつて所謂クロム欠けを生じ易く、又、レジスト膜6成膜時に混入する塵埃によつて所謂クロム残りを生じ易く、更に、クロム膜を用いているため、ガラス基板内に含まれるナトリウムイオンとクロムとの化合によつて所謂マウスニツプルと称するクロム欠けを生じる等の欠点があり、又、歩留り率が悪く、この点からも安価に構成し得ない欠点があつた。更に、このものは、所定パターン形成前の所謂ブランクマスクの状態では8千円(ガラス基板として5インチの青板ガラスを用いた場合)乃至2万円(ガラス基板として5インチの石英ガラスを用いた場合)であり、エマルジョンタイプの千円(ガラス基板として5インチの白板ガラスを用いた場合)に比して8倍乃至20倍もし、この点からも安価に構成し得ない欠点があつた。

本発明は上記欠点を除去したものであり、第3図以下と共にその各実施例について説明する。

第3図(A)~(C)は本発明になるホトマスクの第1

実施例の製造工程を説明する概略図を示す。その製造に際し、同図(A)に示すガラス基板7(エマルジョンタイプ又はハードマスクタイプのいずれのものに用いられるガラス基板であつてもよい)の表面に、同図(B)に示す如く、電子ビームに感光する例えばポリメチルメタアクリレート(PMMA)、OEPR(商品名)、セラチン等のレジスト膜8をスピンコート或いはスプレーコートによつてコートする、レジスト膜8には予め紫外線をカット(赤色又は黄色の波長以下を吸収)する染料(例えばコンゴレッド、ダイヤシジンレッドH(いずれも商品名)或いはフタロシアニン系の染料)が混合されている。この場合、レジスト膜8の膜厚は、染料の濃度により異なるが紫外線を95%以上吸収するような値に設定する。これはレジスト膜8の重量の2%~3%の染料を混入することにより得られる。

次に、一般の電子ビーム描画と同様に、レジスト膜8に電子ビームによつて所定パターンを描くと、同図(C)に示す如く、所定パターンに応じた部

分にレジスト膜8aが残る。しかる後、これを現像、洗浄、硬化乾燥すると目的のホトマスクが完成する。このものはレジスト膜8a中に紫外線をカットする染料が混合されているので、レジスト膜8aそのものを紫外線光阻止領域として用い得る。

このように本実施例によれば、従来のハードマスクタイプの如きクロム膜の蒸着又はスパッタリング工程、クロム膜のエッチング工程、レジスト膜の剝離工程等がないために従来例のものに比して短時間で安価に構成し得、しかも、クロム膜を必要としないためにピンホールによるクロム欠けやマウスニツプルを生じることはない。又、従来のエマルジョンタイプのものに比してレジスト膜を薄く形成でき、しかもレジスト膜のパターンエッジをシャープに形成でき、エマルジョンタイプのものに比してシャープなパターンを得ることができ、又、このものに比して強靱に構成できる。

なお、本実施例のものはクロム膜を用いず、レジスト膜等の高分子材料を用いているのでハード

マスクタイプのもより強靱性は劣る。然るに、最近光蝕刻加工に多用されているプロキシミティタイプ又は縮小投影タイプは被加工物とホトマスクとを僅かに離間させて加工するので、ホトマスクにはそれ程の強靱性は必要でなく、ハードマスクタイプのものに比して強靱性が劣つていても特に問題はない。

第4図(A)~(D)は本発明になるホトマスクの第2実施例の製造工程を説明するための概略図を示す。第3図(A)~(C)に示す第1実施例のものはレジスト膜8に紫外線をカットする染料を混合されているので所定パターンを描画する手段として紫外線を用い得ない。そこで、第4図(A)~(D)に示す第2実施例のものでは所定パターン形成後にレジスト膜に染料を染色するようにし、パターン形成に電子ビームでも紫外線光でも両方用い得るようにしたものである。

その製造に際し、同図(A)に示すガラス基板9の表面に、同図(B)に示す如く、重クロム酸カリ又は重クロム酸アンモンを1~2重量部添加されたセ

ラチンのレジスト膜10を例えば1 μ mの膜厚に成膜する。このレジスト膜10は電子ビームにも感応し、紫外線光にも感光する。しかる後、レジスト膜10に電子ビーム或いは紫外線光を照射して所定パターンを描くと同図(C)に示す如く、所定パターンに応じた部分にレジスト膜10aが残る。しかる後、これを現像、洗浄する。

次に、同図(D)に示すマスク11を数個用意しておき、これを同図(C)に示す如く、例えばスミノールレッド、キャノールレッド(いずれも商品名)等の赤色系の酸性染料0.4%を含む染色液12中に例えば2分間浸し、レジスト膜10aを染色する。しかる後マスク11を液12から取出すと、同図(D)に示す如く、液12にて染色されたレジスト膜10a'を有するマスクが完成する。

第5図に、膜厚1 μ mのレジスト膜10aを濃度0.4%、温度60℃の上記染色液12中に2分間浸した場合のレジスト膜10a'の紫外線透過率対波長特性図を示す。同図中、ラインLは水銀灯h-lineによつて得られる404.7nmの紫外線光を示すラインで、

同図より明らかな如く、染色されたレジスト膜10a'を有する部分は紫外線光を完全にカットし得る。

なお、上記レジスト膜8, 10は上記材料の他、ポリウレタン系、ポリカーボネート系、ケイ酸エステル系等の高分子樹脂或いはゴム系レジスト等でもよい。

又、レジスト膜8a, 10a'は染料の他、顔料を混合、或いは顔料にて染色されたものでもよい。

又、レジスト膜と染料(又は顔料)との組合わせにより光透過率が異なるため、最適な光透過率が得られ、かつ、混合性の最もよい組合わせを適宜選定すればよい。

又、レジスト膜の材料としては、切断されている分子間が電子ビームによつて架橋されるネガ形、及び架橋されている分子間が電子ビームによつて切断されるポジ形に分けられるが、本実施例ではいずれのものも適用し得る。

又、電子ビームによるパターン描画では電子によりレジスト膜が帯電して精密なパターンを描画できなくなることがあるが、この場合、例えば酸

化インジウムや酸化バナジウム等の透明の導電性膜をガラス基板とレジスト膜との間に介挿したり、或いはこれをレジスト膜の表面にコートすることにより電子の帯電を防止できる。このような導電性膜はパターン描画と同時に或いはパターン描画後にエッチング等により容易に除去できる。又、電子帯電の他の防止方法として、レジスト膜そのものに導電性を特つものを用いてもよい。

上述の如く、本発明になるホトマスクは、ガラス基板の表面に、光蝕刻用の光を透過しない材料を混入或いはこの材料にて染色され、電子ビーム或いは紫外線光にて描画された光蝕刻用光阻止レジスト膜を設けたため、エマルジョンタイプのホトマスクに比してパターンエッジがシャープであり、又、このものに比して膜厚が薄いのでこのものに比してシャープなパターンを得ることができ、又、転写を行ないめく、又、このものに比して堅牢であるために損傷の虞れがなく、更に、ハードマスクタイプに比して蒸着、スパッタリング、エッチング、剥離等の工程がないので短時間で、安

蝕に構成し得、又、クロム膜を用いる必要がないので、ピンホールによるクロム欠けやマウスニップルを生じることなく、ハードマスクタイプに比して高精度のパターンを得ることができる等の特長を有する。

4. 図面の簡単な説明

第1図は従来のエマルジョンタイプのホトマスクの一例の概略正面図、第2図(A)~(F)は従来のハードマスクタイプの一例の製造工程を説明する概略図、第3図(A)~(C)は本発明ホトマスクの第1実施例の製造工程を説明する概略図、第4図(A)~(E)は本発明ホトマスクの第2実施例の製造工程を説明する概略図、第5図は本発明ホトマスクの第2実施例におけるレジスト膜の波長対透過率特性図である。

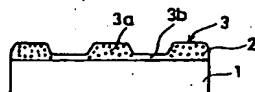
7, 9...ガラス基板、8, 8a, 10, 10a, 10a'...レジスト膜、11...ホトマスク、12...染色液。

特許出願人 日本ビクター株式会社

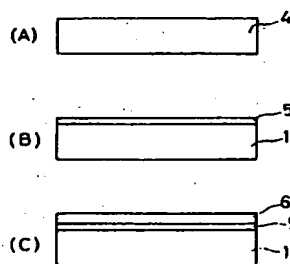
代理人 弁理士 伊東忠彦



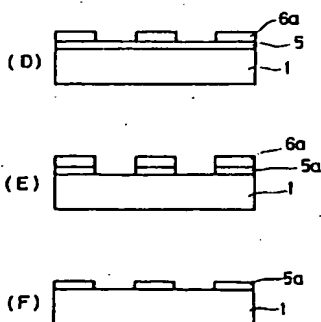
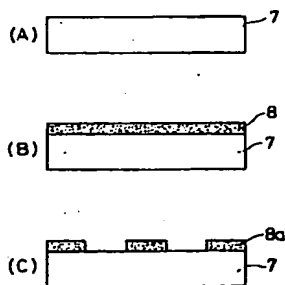
第1図



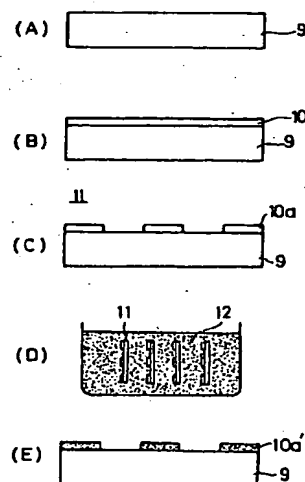
第2図



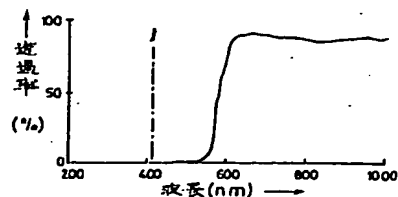
第3図



第4図



第5図



Publication Number of Patent Application: JP-A-59-22050

Date of Publication of Application: February 4, 1984

Application Number: Sho-57-131830

Application Date: July 28, 1982

Request for Examination: Not made

Inventor: Machida Kozo

c/o Victor Co. of Japan, Ltd.

12, Moriya-cho 3-chome, Kanagawa-ku,

Kawasaki-shi

Applicant: Victor Co. of Japan, Ltd.

12, Moriya-cho 3-chome, Kanagawa-ku,

Kawasaki-shi

Representative: Patent Attorney Ito Tadahiko

Title of the Invention: PHOTOMASK

Description

1. Title of the Invention

PHOTOMASK

2. Claim

A photomask characterized by comprising a resist film for blocking light for photolithography disposed on a glass substrate, the resist film mixed with a material opaque to the light for photolithography or stained with the material and patterned by electron beams or ultraviolet rays.

3. Detailed Description of the Invention

The invention relates to a photomask. The object of the invention is to provide a photomask using a material opaque to the light for photolithography for a resist film, capable of being formed by a fewer process steps at low cost, and obtaining a highly accurate pattern with no chromium lack and the like.

When an IC substrate, metal plate or the like is micromachined to form a predetermined pattern by photolithography, in micromachining of a proximity type or reduced projection type, a photomask formed with a light blocking area of a predetermined pattern is placed above a workpiece with distance, ultraviolet rays are irradiated onto

the workpiece from above and through the photomask, and the predetermined portion in the workpiece is etched by photolithography to obtain a predetermined pattern. For the photomask used in such photolithography, two kinds of photomasks are widely used: an emulsion type that a gelatin emulsion containing silver salt particles is used in the light blocking area, and a hard mask type that a chromium film is used in the light blocking area.

Fig. 1 is a schematic front view illustrating one embodiment of the traditional emulsion type of photomask. In this photomask, a gelatin emulsion 3 dispersed with silver chloride particles 2 is applied at places corresponding to the photolithographic pattern on the surface of a glass substrate 1, the silver chloride particles 2 are formed to be opaque by irradiating light from above, and the places are used as the light blocking area. However, in the photomask, the dispersed state of the silver chloride particles 2 is not uniform near pattern edges. On this account, the sharpness of the pattern edges is deteriorated. In addition, the gelatin emulsion 3 has a thickness of about four to six micrometers in opaque pattern portions 3a, and about one to three micrometers in clear pattern portions 3b. Therefore, the photomask is too thick in the viewpoint of the image formation characteristics of a lens for use in focusing ultraviolet rays onto the workpiece, having disadvantages of hardly obtaining a sharp pattern and

being hard to transfer. Moreover, the photomask is softer than the hard mask type, which will be described later, having a disadvantage of being easily damaged and the like.

Figs. 2(A) to (F) are schematic diagrams illustrating one embodiment of process steps of fabricating the traditional hard mask type. A chromium film 5 is deposited on the surface of a glass substrate 4 shown in Fig. 2(A) by vacuum deposition or sputtering (Fig. 2(B)). A resist film 6 sensitive to electron beams is coated on the surface of the chromium film 5 (Fig. 2(C)). Electron beams are irradiated onto a resist film 6 in accordance with a predetermined pattern, and the resist film 6 is developed to obtain a resist film 6a of the predetermined pattern (Fig. 2 (D)). Then, the resist film 6a is used to etch the chromium film 5, and a chromium film 5a in the same shape as the resist film 6a is obtained (Fig. 2 (E)). Lastly, the resist film 6a is removed to complete a photomask as shown in Fig. 2 (F) in which the chromium film 5a of the predetermined pattern is formed on the surface of the glass substrate 4.

The photomask has many complicated fabrication process steps, and thus it cannot be formed at low cost. In addition, pinholes generated in depositing the chromium film 5 and dust, dirt and the like contained at this time tend to cause chromium lack. Furthermore, dust and dirt contained in depositing the resist film 6 tend to generate so-called chromium left.

Moreover, because of using the chromium film, the photomask includes a disadvantage that sodium ions contained in the glass substrate are combined with chromium to cause chromium lack, so-called mouse nipples. Besides, the yield rate is not excellent, which is another disadvantage not to form the photomask at low cost from this point. In addition, the photomask costs from eight thousands yen (when a soda lime glass of five inches is used as a glass substrate) to twenty thousands yen (when silica glass of five inches is used as a glass substrate) in a blank mask before a predetermined pattern is formed. The photomask costs 8 to 20 times the emulsion type, which costs one thousand yen (when a clear soda lime glass of five inches is used as a glass substrate), also having a disadvantage not to be formed at low cost from this point.

The invention eliminates the above disadvantages. The embodiments will be described with Fig. 3.

Figs. 3(a) to (C) are schematic diagrams illustrating the fabrication process steps of a first embodiment of the photomask in the invention. In the fabrication, on the surface of a glass substrate 7 shown in Fig. 3(A) (any glass substrates for use in the emulsion type and the hard mask type are acceptable), a resist film 8 sensitive to electron beams such as polymethyl methacrylate (PMMA), OEPR (trade name), gelatin and the like is coated by spin coating or spray coating as shown in Fig. (B). The resist film 8 is added with dye for blocking

ultraviolet rays (absorbing wavelengths of red, yellow or below) (for example, dye of Congo Red, Diasizin Red H (both are trade names) or phthalocyanine base) beforehand. In this case, the film thickness of the resist film 8 is varied based on the concentrations of dye, but it is set to such values that absorb 95 or greater of ultraviolet rays. The values can be obtained by adding dye having 2 to 3 of the mass of the resist film 8.

Subsequently, a predetermined pattern is formed in the resist film 8 by electron beams as similar to the general electron beam lithography. Then, as shown in Fig. 3(C), a resist film 8a matching the predetermined pattern is left. After that, the substrate is developed, cleaned, cured, and dried, and then an objective photomask is completed. The photomask has the dye for blocking ultraviolet ray mixed in the resist film 8a, and thus the resist film 8a itself can be used as the ultraviolet ray blocking area.

In this manner, according to the embodiment, the photomask can be formed at lower cost for a shorter time than the traditional example, because of lacking the process steps of depositing or sputtering the chromium film, etching the chromium film, removing the resist film and the like as done in the hard mask type, and chromium lack due to pinholes and mouse nipples are not generated because of no need of the chromium film. In addition, as compared with the traditional

emulsion type, the embodiment can form the resist film thinner, and the pattern edges of the resist film can be formed sharper. It can obtain a sharper pattern, and it can be formed stronger as compared with the emulsion type.

Furthermore, the photomask of the embodiment does not use the chromium film, but uses polymeric materials such as a resist film. Thus, it has a lower toughness than the hard mask type. However, in a proximity type or reduced projection type widely used for photolithography in recent years, a workpiece is slightly spaced to a photomask for processing. Therefore, the photomask does not need toughness so much, and there is no problem in particular even inferior in toughness to the hard mask type.

Figs. 4(A) to (E) are schematic diagrams for illustrating the fabrication process steps of a second embodiment of the photomask in the invention. The photomask of the first embodiment shown in Figs. 3(A) to (C) has dye for blocking ultraviolet rays mixed in the resist film 8, and thus it cannot use ultraviolet rays as the unit to form the predetermined pattern. Then, in the photomask of the second embodiment shown in Figs. 4(A) to (E), a predetermined pattern is formed, and then a resist film is stained with dye. The photomask is formed to use both electron beams and ultraviolet rays after pattern formation.

In the fabrication, on the surface of a glass substrate

9 shown in Fig. 4(A), a resist film 10 added with one to two weight percent of potassium dichromate or ammonium dichromate is deposited to have a film thickness of one micrometer, for example, as shown in Fig. 4(B). The resist film 10 is sensitive to both electron beams and ultraviolet rays. Subsequently, electron beams or ultraviolet rays are irradiated onto the resist film 10 to form a predetermined pattern, and then a resist film 10a is left in the portions matching the predetermined pattern as shown in Fig. 4(C). After that, it is developed and cleaned.

Then, several masks 11 as shown in Fig. 4(C) are prepared and immersed in a stain solution 12 containing 0.4 of red dye such as Suminol Red, and Kayanol Red (both are trade names) for two minutes, for example, and the resist film 10a is stained as shown in Fig. 4(D). After that, the masks 11 are taken out of the solution 12, completing the masks having a resist film 10a' stained with the solution 12 as shown in Fig. 4(E).

Fig. 5 shows a diagram illustrating the characteristics of the transmittance of ultraviolet rays to wavelengths in the resist film 10a' in which the resist film 10a having a film thickness of one micrometer was immersed in the solution 12 of 0.4 concentration at 60°C for two minutes. In the drawing, a line 1 is the line that shows an ultraviolet ray of 404.7 nm obtained by a mercury lamp h-line. As apparent from the drawing, the portion having the stained resist film 10a' can

completely block ultraviolet rays.

In addition, it is acceptable that the resist films 8 and 10 are polymeric resins such as a polyurethane base, a polycarbonate base, and a silicate ester base, or rubber-based resists and the like, other than the above materials.

Furthermore, it is fine that the resist film 8a and 10a' are mixed with pigments, or stained with pigments, other than the dye.

Moreover, the transmittance is varied based on the combination of the resist film with dye (or pigments). Therefore, it is fine to properly select the combinations that can obtain the optimum transmittance and the best mixing property.

Besides, as the materials for the resist film, they are divided into a negative type where electron beams cross-link broken molecules, and a positive type where electron beams break cross-linked molecules. The embodiment can adopt both.

In addition, in patterning by electron beams, the resist film is sometimes charged not to allow accurate patterning. In this case, a transparent conductive film such as indium oxide and vanadium oxide is interposed between the glass substrate and the resist film, and alternatively it is coated over the surface of the resist film, whereby electron charge can be prevented. Such the conductive film can be removed easily in patterning simultaneously, or after patterning by etching.

Furthermore, as a method for preventing electron charge, it is acceptable to use resist film having conductivity in themselves.

As described above, in the photomask according to the invention, the resist film was disposed for blocking light for photolithography on the surface of the glass substrate, the resist film being mixed with the material opaque to the light for photolithography or stained with the material and patterned by electron beams or ultraviolet rays. Therefore, as compared with the emulsion type of photomask, the photomask has shaper pattern edges and thinner film thickness, thus obtaining a shaper pattern than the emulsion type. In addition, the photomask is transferred more easily and stronger than the emulsion type, thus having no possibility of receiving damage. Furthermore, as compared with the hard mask type, the photomask does not have the process steps of depositing, sputtering, etching, removing and the like, and thus the photomask can be formed at lower cost for a shorter time. Moreover, the photomask does not need to use the chromium film. Therefore, chromium lack due to pinholes and mouse nipples are not generated. The photomask has characteristics that a highly accurate pattern can be obtained as compared with the hard mask type, and the like.

4. Brief Description of Drawing

Fig. 1 is a schematic front view illustrating one example of the traditional emulsion type of photomask;

Figs. 2(A) to (F) are schematic diagrams illustrating one example of the fabrication process steps of the traditional hard mask type;

Figs. 3(A) to (C) are schematic diagrams illustrating the fabrication process steps of the first embodiment of the photomask in the invention;

Figs. 4(A) to (E) are schematic diagrams illustrating the fabrication process steps of the second embodiment of the photomask in the invention; and

Fig. 5 is a diagram illustrating the characteristics of the wavelengths to the transmittance of the resist film in the second embodiment of the photomask in the invention.

7 and 9 ... glass substrate, 8, 8a, 10, 10a and 10a' ... resist film, 11 ... photomask, 12 ... stain solution

Applicant: Victor Co. of Japan, Ltd.

Representative: Patent Attorney Ito Tadahiko

FIG. 5

#501 TRANSMITTANCE (%)

#502 WAVELENGTH (nm)

FIG. 1

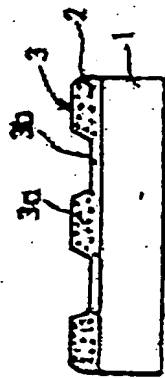


FIG. 2

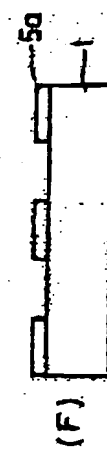
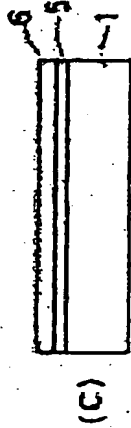
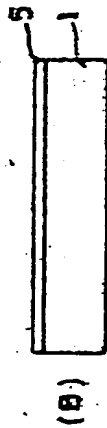


FIG. 3

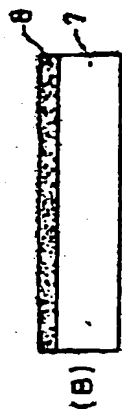


FIG. 4

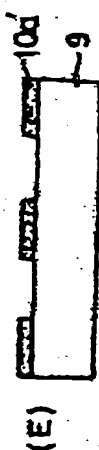
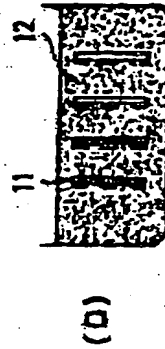
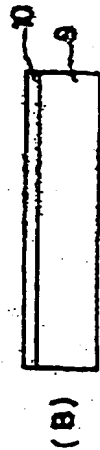


FIG. 5

